

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11172183 A**(43) Date of publication of application: **29.06.99**

(51) Int. Cl.

**C09D 11/02  
B41M 5/00**(21) Application number: **09363419**(22) Date of filing: **15.12.97**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(72) Inventor: **KAMIO TAKAYOSHI  
ARAI KAZUMI**

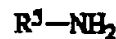
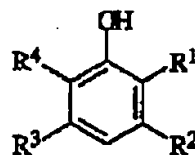
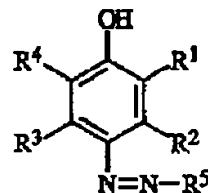
## (54) INK FOR INK JET AND INK JET PRINTING

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject ink having favorable fuchsine or cyan hue, and capable of printing images with high light fastness and water resistance, by including a specific azo dye.

SOLUTION: This ink contains a compound A of formula I [R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> are each H, a halogen, a (cyclo)alkyl, an aryl, amino or the like, wherein R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> may be joined together to form an aromatic ring or a heterocycle; R<sup>5</sup> is an unsaturated heterocyclic group] [e.g. 4-({2-[(heptan-3-yl)thio]isothiazol-5-yl}azo)-2,5-dichlorophenol]. It is preferable that this ink is obtained by dissolving the compound A in water. The compound A is prepared, for example, by diazo coupling reaction between a compound of formula II and a compound of formula III.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-172183

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

E

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平9-363419

(22) 出願日 平成9年(1997)12月15日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 神尾 隆義

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 新居 一巳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インクおよびインクジェット記録方法

(57) 【要約】

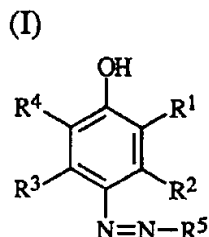
【課題】 良好なマゼンタ色相あるいはシアン色相を有し、堅牢性の高い画像を形成するように、インクジェット用インクおよびインクジェット記録方法を改良する。

【解決手段】 フェノール系ヘテリルアゾ色素をインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法に用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式（I）で表されるアゾ色素を含むインクジェット用インク。

【化1】



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ、ヒドロキシル、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシルまたはスルホであるか、あるいは、 $R^3$  と  $R^4$  とが結合して芳香族環またはヘテロ環を形成する；そして、 $R^5$  は、不飽和ヘテロ環基である。

【請求項2】 式（I）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  の少なくとも一つが、カルボキシルまたはスルホにより置換された基であり、かつ式（I）で表されるアゾ色素が水性溶媒中に溶解している請求項1に記載のインクジェット用インク。

【請求項3】 請求項1に記載のインクジェット用インクを、液滴状に噴射して受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット用インク、およびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、さらにカラー記録が容易であることから、急速に普及し、さらに発展しつつある。インクジェット記録方法には、ヒエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット用インク

としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

【0003】インクジェット用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相あるいはシアン色相を有し、光堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

【0004】

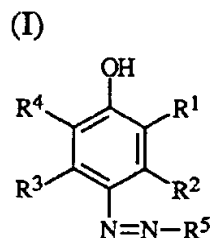
【発明が解決しようとする課題】既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。特開平9-118849号公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット用インクが開示されている。しかし、同公報で用いている色素は、色相の改善と光堅牢性が共に不十分である。同公報に記載の色素には、湿熱堅牢性にも問題がある。本発明の目的は、良好なマゼンタ色相あるいはシアン色相を有し、堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式（I）で表されるアゾ色素を含むインクジェット用インクを提供する。

【0006】

【化2】



【0007】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ、ヒドロキシル、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ

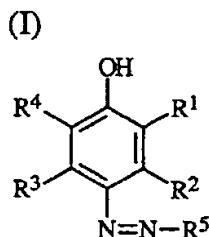
カルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシルまたはスルホであるか、あるいは、 $R^3$  と  $R^4$  とが結合して芳香族環またはヘテロ環を形成する；そして、 $R^5$  は、不飽和ヘテロ環基である。上記式 (I) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  の少なくとも一つが、カルボキシルまたはスルホにより置換された基であり、かつ式 (I) で表されるアゾ色素が水性溶媒中に溶解していることが好ましい。さらに本発明は、上記のインクジェット用インクを、液滴状に噴射して受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法も提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット用インクは、下記式 (I) で表されるアゾ色素を含むことを特徴とする。

【0009】

【化3】



【0010】式 (I) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ、ヒドロキシル、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシルまたはスルホである。水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基およびアルコキシカルボニルが特に好ましい。

【0011】ハロゲン原子の例には、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が含まれる。アルキル基は、1乃至

12の炭素原子数を有することが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ヒドロキシ、アルコキシ基、ヒドロキシ、ハロゲン原子、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、tert-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。シクロアルキル基は、5乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。アラルキル基は、7乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アラルキル基の例には、ベンジルおよび2-フェネチルが含まれる。

【0012】アリール基は、7乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。ヘテロ環基は、5員または6員環を有することが好ましい。ヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル、2-チエニルおよび2-フリルが含まれる。アルキルアミノ基は、1乃至6の炭素原子数を有することが好ましい。アルキルアミノ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノおよびジエチルアミノが含まれる。アルコキシ基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルコキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。

【0013】アリールオキシ基は、6乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリールオキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。アミド基は、2乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アミド基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アミド基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミ

ドおよび3, 5-ジスルホベンズアミドが含まれる。アリールアミノ基は、6乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリールアミノ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アリールアミノ基の例には、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。ウレイド基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。ウレイド基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

【0014】スルファモイルアミノ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノが含まれる。アルキルチオ基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルキルチオ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。アリールチオ基は、6乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリールチオ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオおよびp-トリルチオが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基は、2乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0015】スルホンアミド基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。スルホンアミド基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。カルバモイル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジメチルカルバモイルが含まれる。スルファモイル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイルおよびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイルが含まれる。スルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。アルコキシカルボニル基は、2乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルコキシカルボニル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカル

ボニルおよびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0016】ヘテロ環オキシ基は、5員または6員環を有することが好ましい。ヘテロ環オキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ヒドロキシ、スルホおよびカルボキシルが含まれる。ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシが含まれる。アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾが含まれる。アシルオキシ基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アシルオキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシおよびベンゾイルオキシが含まれる。カルバモイルオキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシが含まれる。シリルオキシ基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシが含まれる。

【0017】アリールオキシカルボニル基は、7乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリールオキシカルボニル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニルが含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基は、7乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アリールオキシカルボニルアミノ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノが含まれる。イミド基の例には、N-フタリイミドおよびN-スクシンイミドが含まれる。ヘテロ環チオ基は、5員または6員環を有することが好ましい。ヘテロ環チオ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジリルチオが含まれる。スルフィニル基の例には、フェニルスルフィニルが含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリルおよびフェニルホスホリルが含まれる。アシル基は、1乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アシル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0018】カルボキシルは、塩の状態であってもよい。塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。スルホは、塩の状態であってもよい。塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0019】式(I)において、 $R^5$  は、不飽和ヘテロ環基である。不飽和ヘテロ環基は、芳香族性を有することが好ましい。不飽和ヘテロ環基は、5員環、6員環または7員環を有することが好ましく、5員環または6員環を有することがさらに好ましく、5員環を有することが最も好ましい。不飽和ヘテロ環基には、他のヘテロ環または芳香族環が縮合していてもよい。ヘテロ環を形成するヘテロ原子には、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が少なくとも一つ含まれることが好ましい。不飽和ヘテロ環基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ、ヒドロキシル、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル、スルホおよびアルケニル基が含まれる。アルケニル基以外の置換基の定義および例は、前述した $R^1 \sim R^4$  の各基の定義および例と同様である。

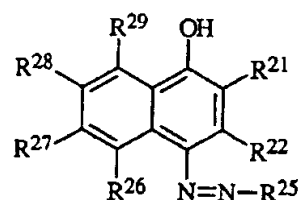
【0020】アルケニル基は、2乃至12の炭素原子数を有することが好ましい。アルケニル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、スルホおよびカルボキシルが含まれる。アルケニル基の例には、ビニルおよびアリルが含まれる。不飽和複素環基の例には、2-チアゾリル、2-ベンゾチアゾリル、3-ベンゾチアゾリル、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル、1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル、3-ピラゾリル、5-ピラゾリル、2-チエニル、2-イミダゾリル、2-ベンズイミダゾリル、3-イソオキサゾリル、5-イソチアゾリル、1, 2-ベンゾイソチアゾール-3-イル、2-オキサゾリル、2-ベンズオキサゾリル、2-ピリジル、4-ピリジル、2-キノリルおよび4-キノリルが含まれる。

【0021】式(I)において、 $R^3$  と $R^4$  とが結合して芳香族環を形成してもよい。芳香族環を形成したアゾ色素を、下記式(II)で表わす。

【0022】

【化4】

(II)



【0023】式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ および $R^{29}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ、ヒドロキシル、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシルまたはスルホである；そして、 $R^{25}$ は、不飽和ヘテロ環基である。

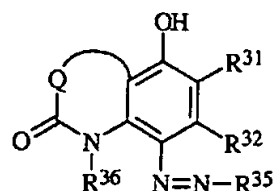
【0024】式(II)において、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ および $R^{29}$ の各基の定義および例は、式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ の各基の定義および例と同様である。 $R^{21}$ は、水素原子、アミド基、ウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基またはスルホンアミド基であることが好ましい。 $R^{26}$ および $R^{29}$ は、それぞれ独立に、スルホンアミド基、アミド基またはアルコキシカルボニルアミノ基であることが好ましい。 $R^{27}$ および $R^{28}$ は、水素原子であることが好ましい。式(II)において、 $R^{25}$ の不飽和ヘテロ環基の定義および例は、式(I)における $R^5$ の不飽和ヘテロ環基の定義および例と同様である。

【0025】式(I)において、 $R^3$ と $R^4$ とが結合してヘテロ環を形成してもよい。好ましいヘテロ環を形成したアゾ色素を、下記式(III)で表わす。

【0026】

【化5】

(III)



【0027】式中、 $R^{31}$ および $R^{32}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シア

ノ、ヒドロキシル、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシルまたはスルホである； $R^{35}$ は、不飽和ヘテロ環基である； $R^{36}$ は、水素原子またはアルキル基である；そして、Qは、5員環、6員環または7員環を形成するために必要な原子団である。

【0028】式(III)において、 $R^{31}$ および $R^{32}$ の各基の定義および例は、式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ の各基の定義および例と同様である。 $R^{31}$ は、水素原子またはアミド基であることが好ましい。 $R^{32}$ は、水素原子であることが好ましい。式(III)において、 $R^{35}$ の不飽和ヘテロ環基の定義および例は、式(I)における $R^5$ の不飽和ヘテロ環基の定義および例と同様である。式(III)において、 $R^{36}$ のアルキル基の定義および例は、式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のアルキル基の定義および例と同様である。 $R^{36}$ は、水素原子であることが好ましい。Qの例には、 $-NR^{41}-$ 、 $-CR^{42}R^{43}-$ および $-CR^{44}R^{45}-CR^{46}$

$R^{47}$ が含まれる。ここで、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ および $R^{47}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基である。 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ および $R^{47}$ のアルキル基の定義および例は、式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のアルキル基の定義および例と同様である。

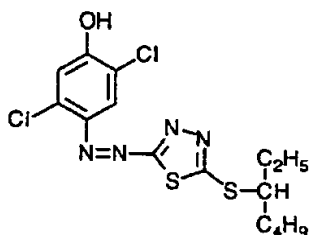
【0029】式(I)で表されるアゾ色素は、画像形成後に、受像材料中で完全に解離した状態(媒染状態)で存在することが好ましい。そのためにはアゾ色素のpKaが低いことが必要である。pKaは8以下であることが好ましく、6以下であることがさらに好ましい。

【0030】式(I)で表されるアゾ色素を水性溶媒中に溶解して水性インクを調製する場合は、式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ の少なくとも一つがイオン性親水性基により置換された基であることが好ましい。イオン性親水性基の例には、スルホ、カルボキシルおよび4級アンモニウムが含まれる。スルホおよびカルボキシルが好ましく、スルホが特に好ましい。式(I)で表されるアゾ色素を、油溶性色素として用いる場合には、式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ およびそれらの置換基が、スルホを含まないことが好ましい。以下に、式(I)で表されるアゾ色素の具体例を示す。

【0031】

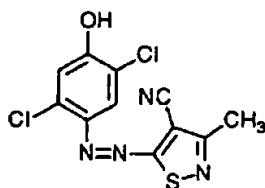
【化6】

(101)



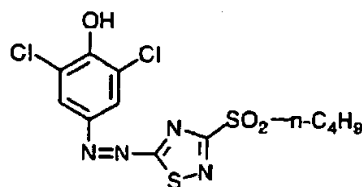
【0032】

(103)

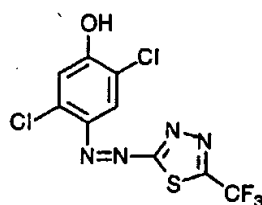


【0033】

(105)

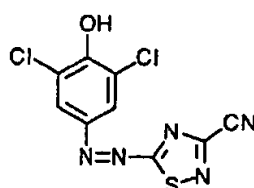


(102)



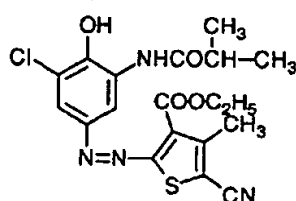
【化7】

(104)

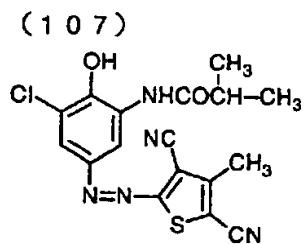


【化8】

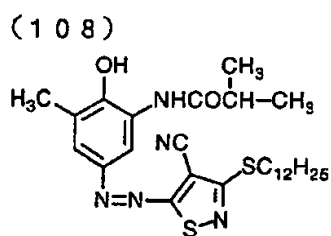
(106)



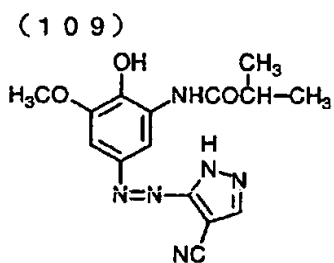
【0034】



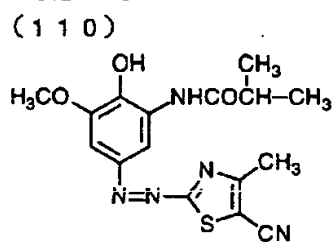
【化9】



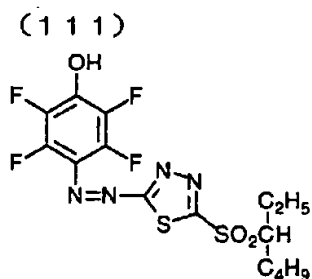
【0035】



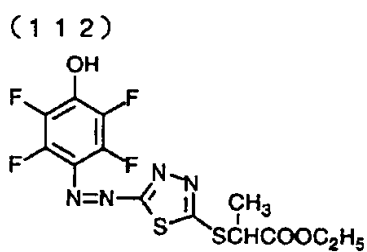
【化10】



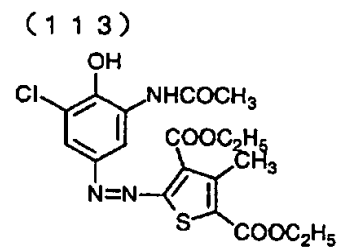
【0036】



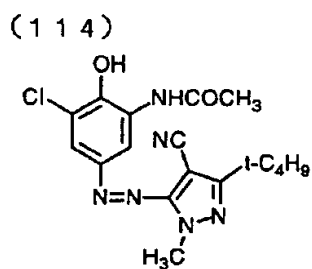
【化11】



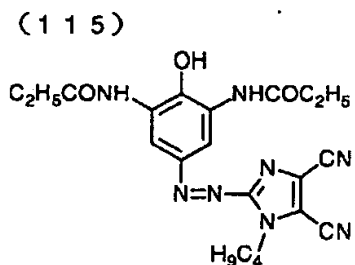
【0037】



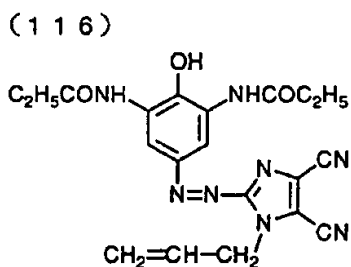
【化12】



【0038】



【化13】

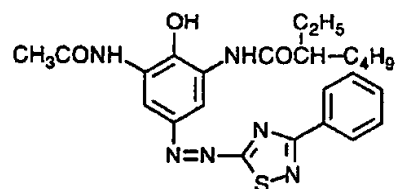


【0039】

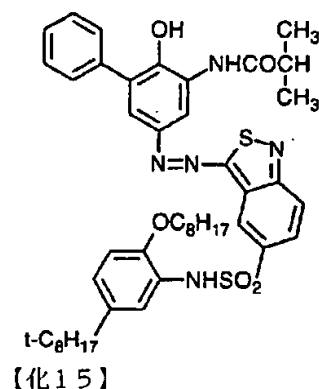
【化14】



(117)

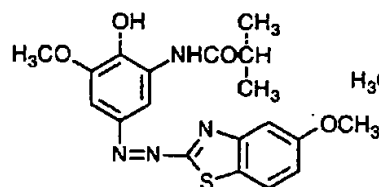


(118)

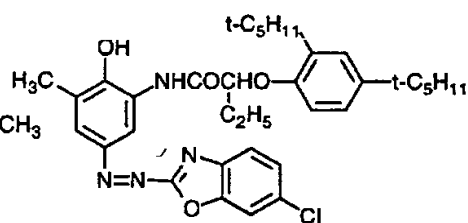


【0040】

(119)

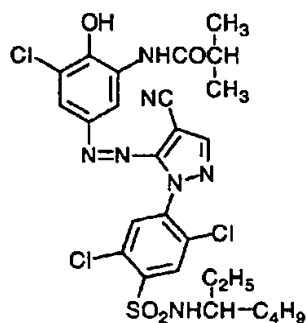


(120)

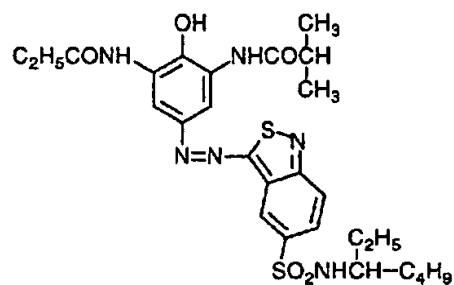


【0041】

(121)

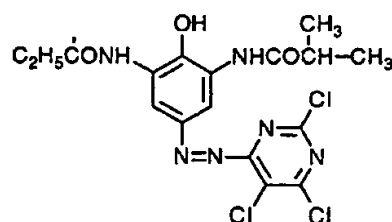


(122)

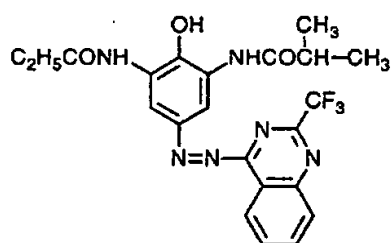


【0042】

(123)

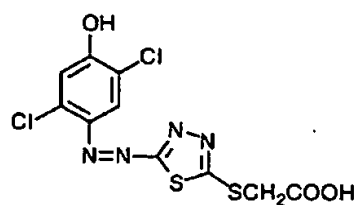


(124)

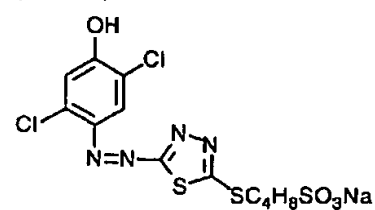


【0043】

(151)

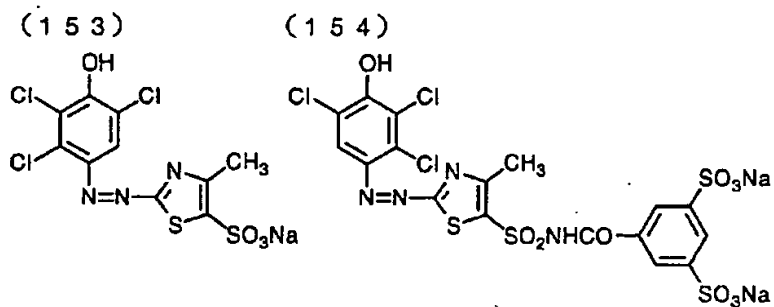


(152)



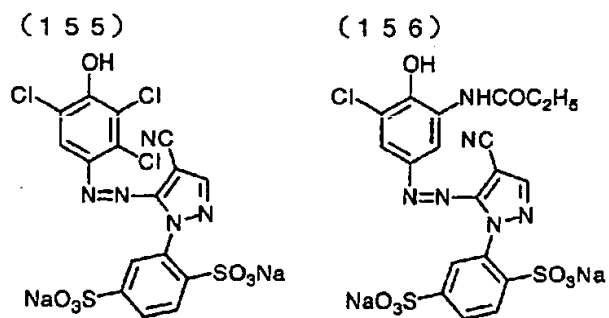
【0044】

【化19】



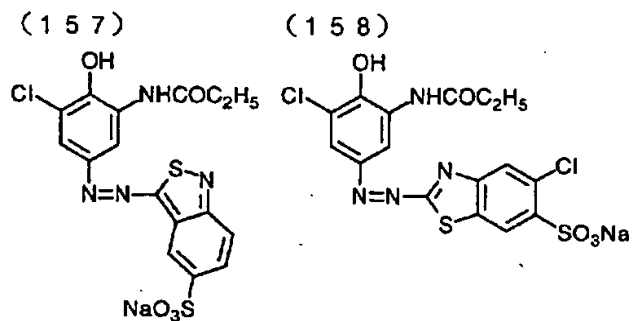
【0045】

【化20】



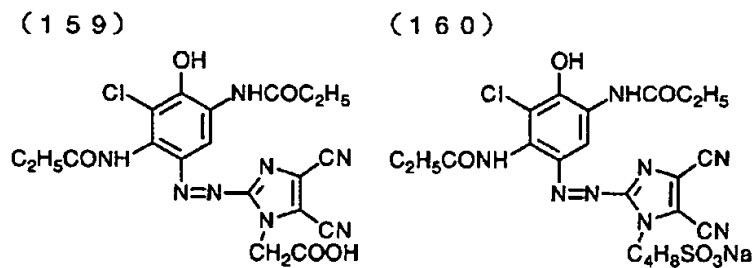
【0046】

【化21】



【0047】

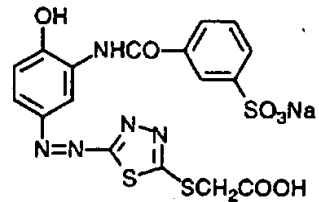
【化22】



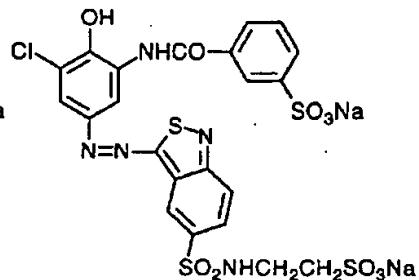
【0048】

【化23】

(161)



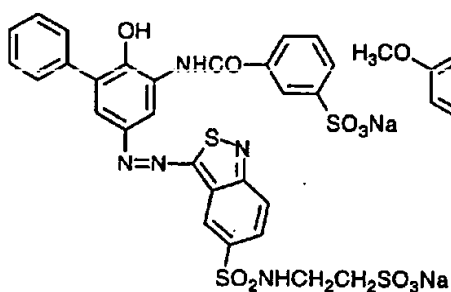
(162)



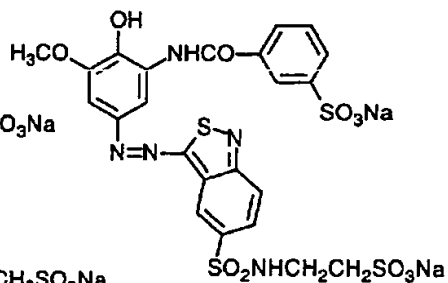
【0049】

【化24】

(163)



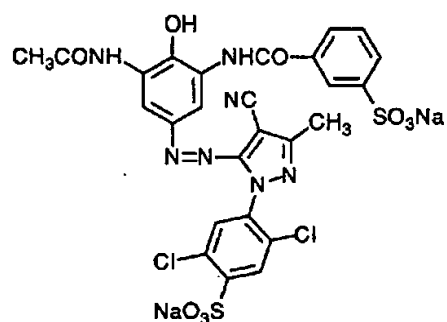
(164)



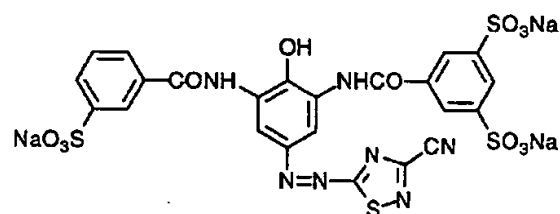
【0050】

【化25】

(165)



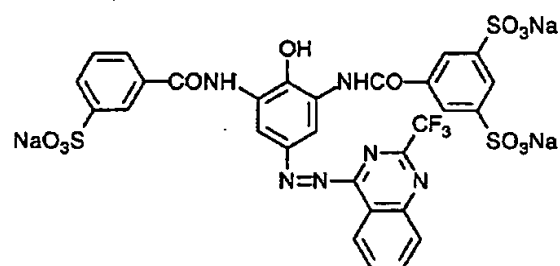
(167)



【0053】

【化28】

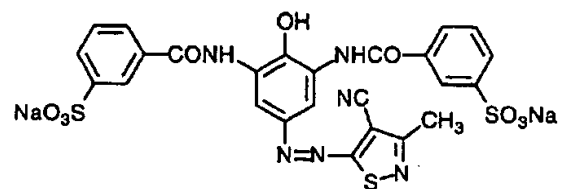
(168)



【0051】

【化26】

(166)



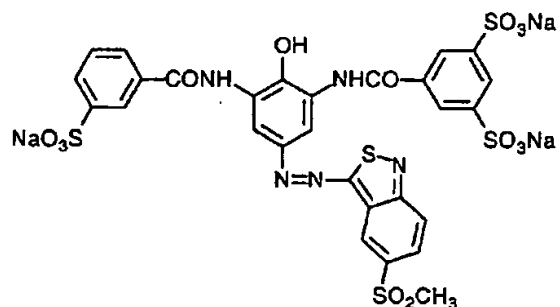
【0054】

【化29】

【0052】

【化27】

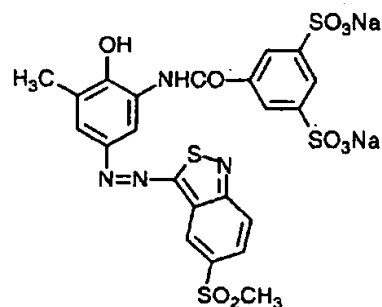
(169)



【0055】

【化30】

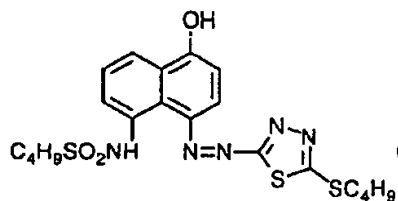
(170)



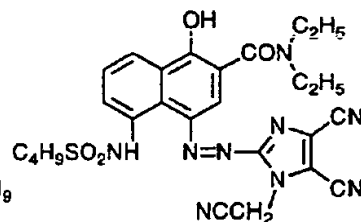
【0056】

【化31】

(201)

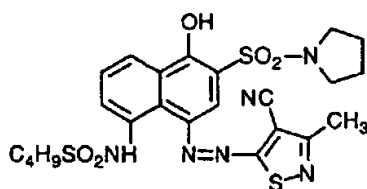


(202)



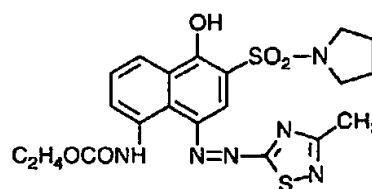
【0057】

(203)



【化32】

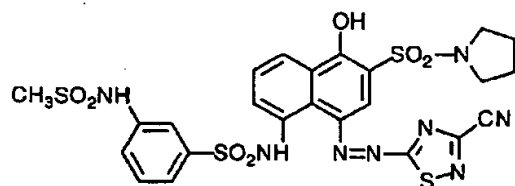
(204)



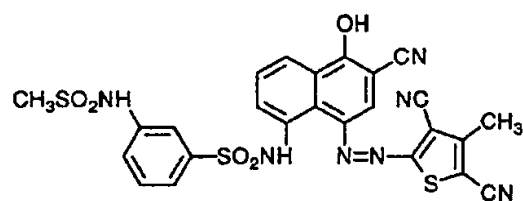
【0058】

【化33】

(205)



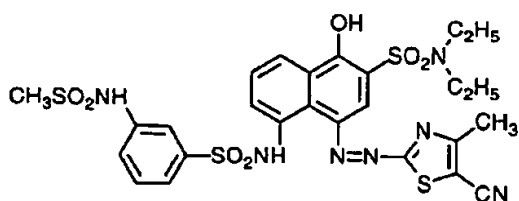
(207)



【0059】

【化34】

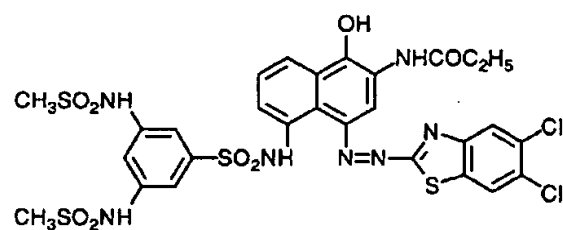
(206)



【0061】

【化36】

(208)



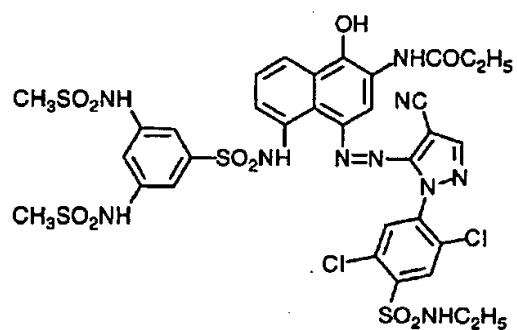
【0060】

【化35】

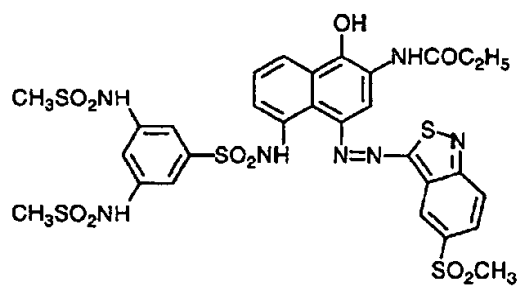
【0062】

【化37】

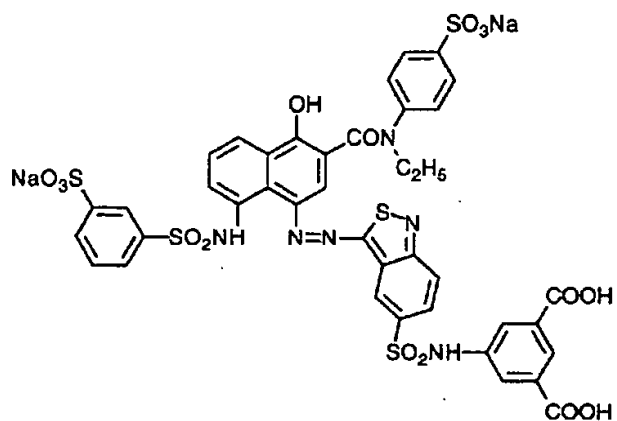
(209)



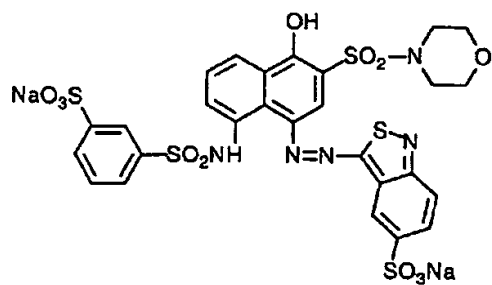
【0063】  
【化38】  
(210)



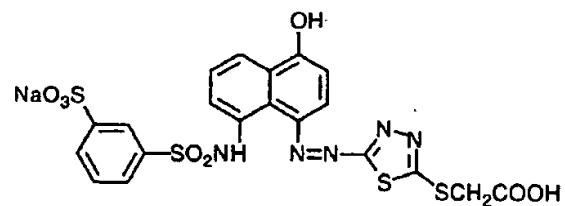
(253)



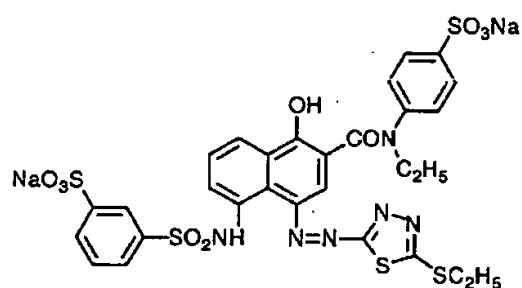
【0067】  
【化42】  
(254)



【0064】  
【化39】  
(251)

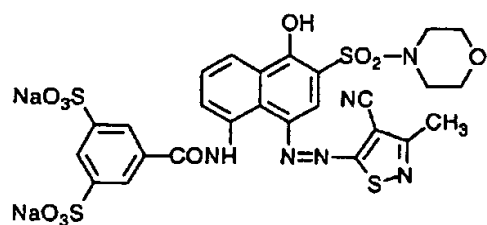


【0065】  
【化40】  
(252)



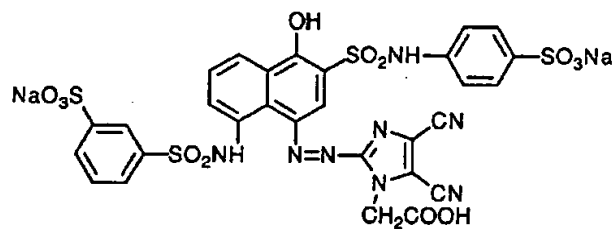
【0066】  
【化41】

【0068】  
【化43】  
(255)



【0069】  
【化44】

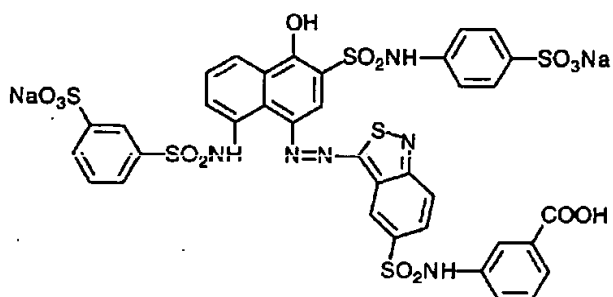
(256)



【0070】

【化45】

(257)



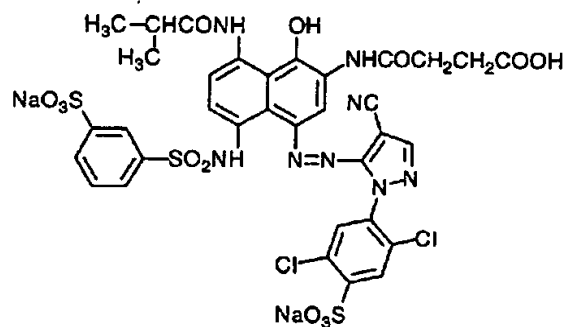
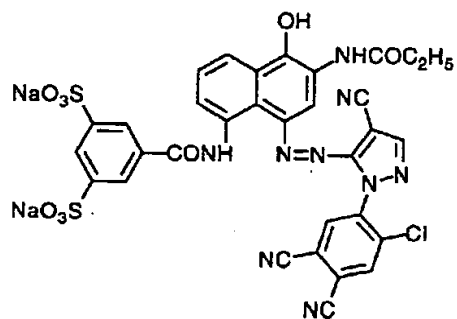
【0071】

【化48】

【化46】

(260)

(258)



【0072】

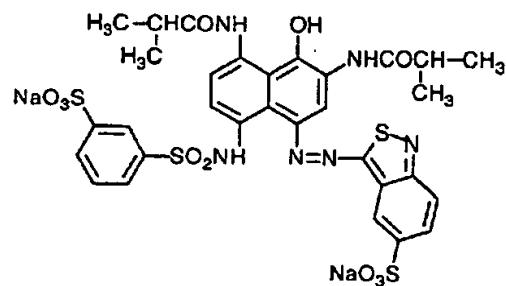
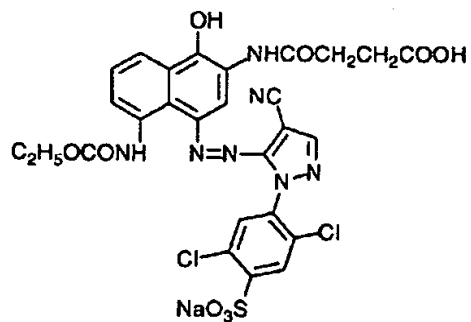
【0074】

【化47】

【化49】

(259)

(261)

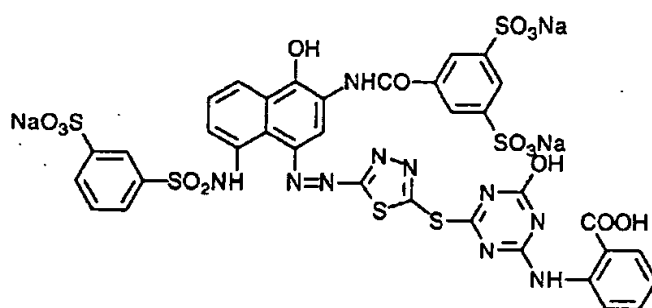


【0073】

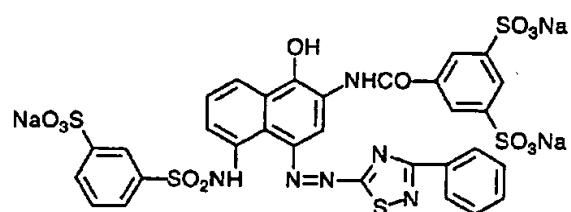
【0075】

【化50】

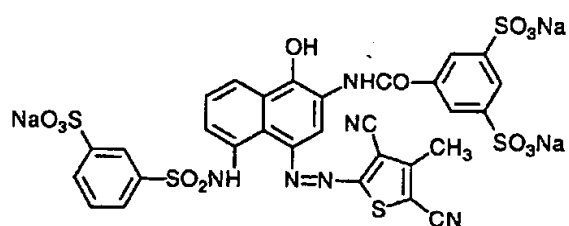
(262)



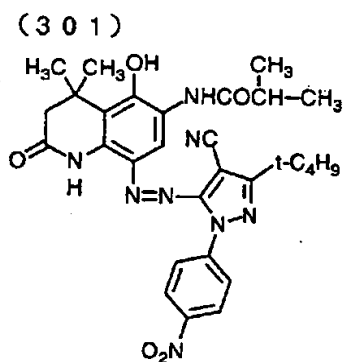
【0076】  
【化51】  
(263)



【0077】  
【化52】  
(264)

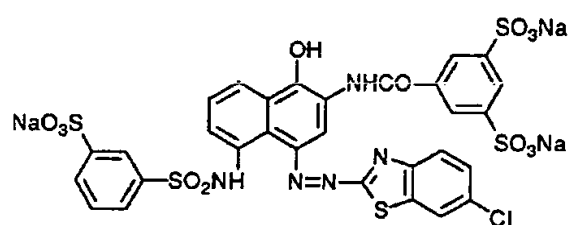


【0078】  
【化53】

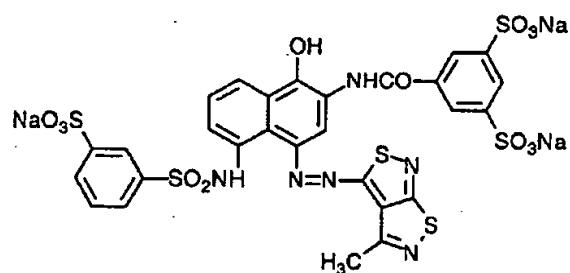


【0081】

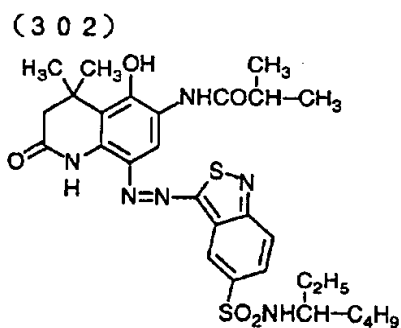
(265)



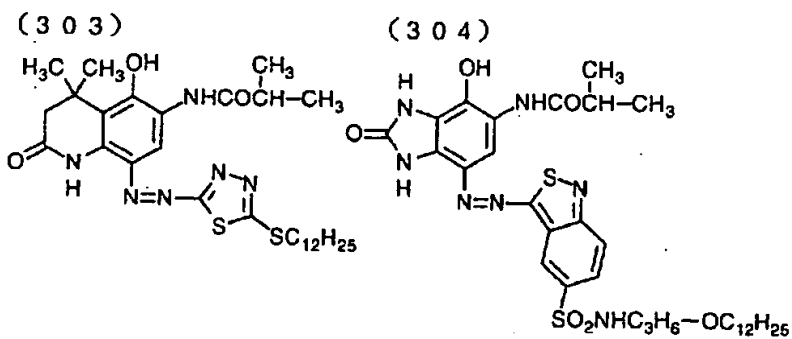
【0079】  
【化54】  
(266)



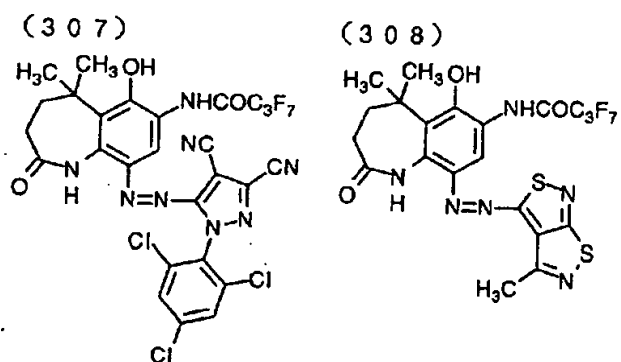
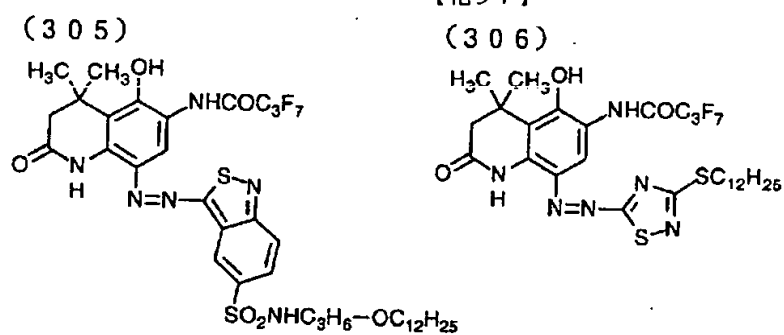
【0080】  
【化55】



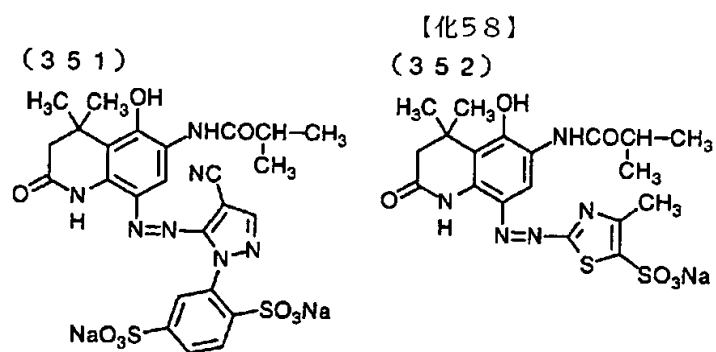
【化56】



【0082】



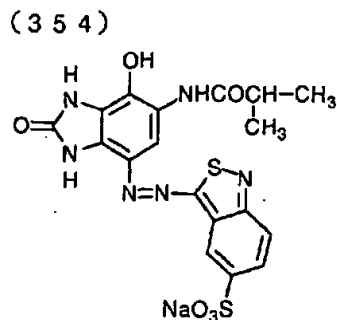
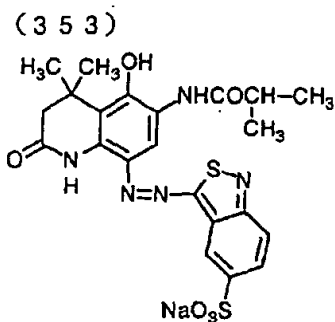
【0083】



【0084】

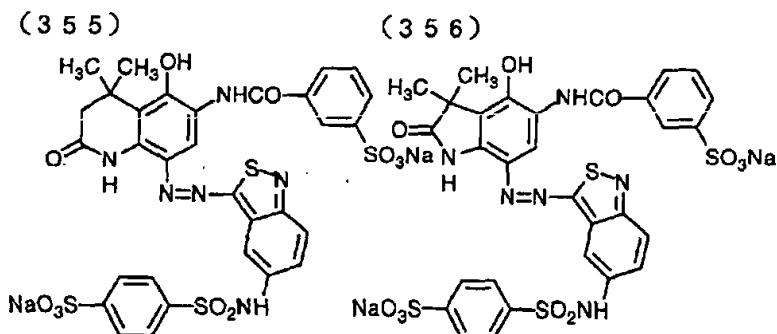
【化59】





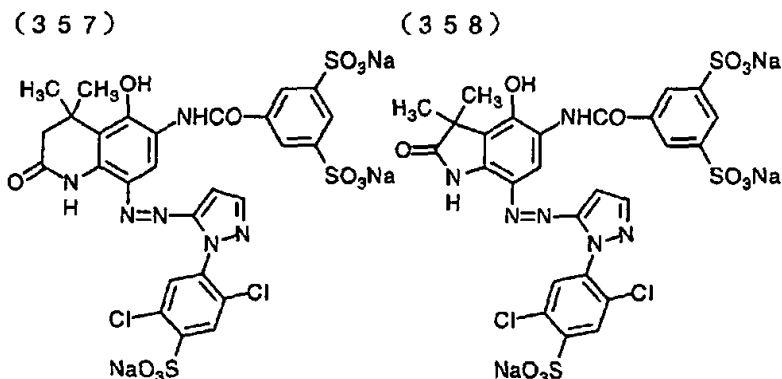
【0085】

【化60】



【0086】

【化61】

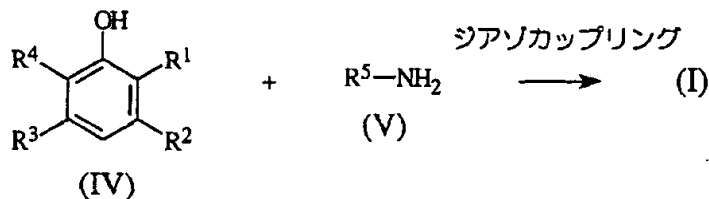


【0087】式(1)で表されるアゾ色素は、下記式(IV)で表されるフェノール誘導体と、下記式(V)で表される芳香族性ヘテロ環アミンとのジアゾカップリング

グ反応により合成することができる。

【0088】

【化62】



【0089】インクジェット記録方法には、油性インクを用いる方法、水性インクを用いる方法および(室温での)固体インクを用いる方法がある。

【0090】油性インクの媒体は、通常の有機溶剤を使用することができる。有機溶剤の例には、アルコール(例、エタノール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、

フルフリルアルコール、アニスアルコール)、グリコール類(例、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリ

コールモノエチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート)、ケトン(例、ベンジルメチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン)、エーテル(例、ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル)、エステル(例、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-2-メトキシエチル、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、桂皮酸3-ヘキセニル)、炭化水素系溶剤(例、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デカリン、1-アミルベンゼン、ジメチルナフタリン)およびその他の極性溶剤(例、アセトニトリル、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネート、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N、N-ジエチルデカンアミド)が含まれる。

【0091】二種類以上の有機溶剤を混合して使用してもよい。有機溶剤にアゾ色素を溶解することで、油性インクを調製できる。また、アゾ色素を有機溶剤中に分散することで、油性インクを調製してもよい。分散においては、適当な分散剤を使用できる。油性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平3-231975号および特表平5-508883号の各公報に記載がある。

【0092】水性インクの媒体は、主に水である。水と水混和性有機溶剤との混合物を用いてもよい。水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオグリコール)、グリコール誘導体(例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ

エチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。

【0093】水に加えて、二種類以上の水混和性有機溶剤を併用してもよい。アゾ色素を水性溶媒(水または水と水混和性有機溶剤との混合溶媒)に溶解することで、水性インクを調製できる。アゾ色素を水性溶媒中に分散して、水性インクを調製してもよい。分散においては、分散機(例、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル)を用いて、アゾ色素を微粒子とすることが好ましい。有機溶媒にアゾ色素を溶解してから、その溶液を水性溶媒中に乳化してもよい。乳化においては、適当な分散剤(乳化剤)や界面活性剤を使用できる。水性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に記載がある。

【0094】固体インクの媒体としては、室温では固体であり、インクの加熱噴射時には溶融して液状となる相変化溶媒を使用する。相変化溶媒の例には、天然ワックス(例、蜜ロウ、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワックス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ベトロラクタム)、合成ワックス(例、ポリエチレンワックス)、塩素化炭化水素、有機酸(例、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフトベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシステアリン酸)、アルコール(例、ドデカノ

ール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ドデセノール、ミリスルアルコール、テトラセノール、ヘキサデセノール、エイコセノール、ドコセノール、ビネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオール、ノナンジオール、イソフタリルアルコール、メシセリン、ヘキサンジオール、デカンジオール、テトラデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テトラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニルプロピレングリコール)、フェノール(例、ビスフェノールA、 $p$ - $\alpha$ -クミルフェノール)、有機酸エステル(例えば、上記有機酸とグリセリン、エチレングリコールまたはジエチレングリコールとのエステル)、コレステロール脂肪酸エステル(例、ステアリン酸コレステロール、パルミチン酸コレステロール、ミリスチン酸コレステロール、ペヘン酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシン酸コレステロール)、糖脂肪酸エステル(例、ステアリン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、ペヘン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン酸サッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン酸ラクトース、ペヘン酸ラクトース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトース)、ケトン(例、ベンゾイルアセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコサノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘントリアコンタノン、ステアロン、ラウロン)、アミド(例、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テトラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミリスチン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、 $N$ -ステアリルエルカ酸アミド、 $N$ -オレイルステアリン酸アミド、 $N$ 、 $N$ -エチレンビスラウリン酸アミド、 $N$ 、 $N$ -エチレンビスステアリン酸アミド、 $N$ 、 $N$ -エチレンビスペヘン酸アミド、 $N$ 、 $N$ -キシリレンビスステアリン酸アミド、 $N$ 、 $N$ -ブチレンビスステアリン酸アミド、 $N$ 、 $N$ -ジオレイルアジピン酸アミド、 $N$ 、 $N$ -ジオレイルセバシン酸アミド、 $N$ 、 $N$ -ジステアリルセバシン酸アミド、 $N$ 、 $N$ -ジステアリルテレフタル酸アミド、フェナセチン、トルアミド、アセトアミド)およびスルホンアミド(例、 $p$ -トルエンスルホンアミド、エチルベンゼンスルホンアミド、ブチルベンゼンスルホンアミド)が含まれる。

【0095】相変化溶媒の相変化温度(通常は融点)は、60乃至200℃であることが好ましく、80乃至150℃であることがさらに好ましい。アゾ色素を、加熱により溶融した相変化溶媒に溶解することで、固体インクを調製することができる。溶解において、適当な結合剤を用いてもよい。アゾ色素を溶融した相変化溶媒中に分散して、固体インクを調製してもよい。分散におい

て、適当な適当な分散剤や結合剤を用いてもよい。固体状のインクジェット用インクの調製方法については、特開平5-186723号、同7-70490号の各公報に記載がある。

【0096】調製されたインク100重量部中には、アゾ色素が0.2乃至10重量部含まれていることが好ましい。インクジェット用インクには、アゾ色素に加えて、他の色素を併用してもよい。インクジェット用インクには、必要に応じて、種々の添加剤を用いることができる。添加剤の例には、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤および界面活性剤が含まれる。

【0097】水性インクおよび油性インクは、粘度を40cP以下に調整することが好ましい。また、水性インクおよび油性インクは、表面張力を20乃至100dyne/cmに調整することが好ましい。アゾ色素は、色素アニオンとして解離あるいは媒染された状態で良好な色相を示す。従って、インクジェット用インクにアゾ色素を解離させる成分(例、無機塩基または有機塩基)添加するか、あるいは受像材料にアゾ色素を解離させる成分あるいはアゾ色素を媒染する成分(媒染剤)を添加することが好ましい。媒染剤の例には、無機顔料(例、シリカ顔料、アルミナ顔料)、無機アルカリ性塩(例、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム)、アミン(例、アルキルアミン、アリールアミン)、含窒素ヘテロ環(例、イミダゾール環、ピリジン環)を有する塩基性化合物およびこれらの塩基性化合物の4級アンモニウム塩が含まれる。受像材料中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

【0098】フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インクおよびイエロー色調インクを用いることができる。また、色調を整えるために、さらにブラック色調インクを用いてもよい。インクジェット記録用紙としては、画質および画像保存耐久性の観点から、コート紙を用いることが望ましい。また、ポリマー媒染剤を含有する記録紙を用いることが望ましい。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853

号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0099】インクジェット記録方法においては、無機顔料を含有する受像材料を用いることができる。無機顔料の例には、シリカ顔料、アルミナ顔料、二酸化チタン顔料、酸化亜鉛顔料、酸化ジルコニウム顔料、雲母状酸化鉄、鉛白、酸化鉛顔料、酸化コバルト顔料、ストロンチウムクロメート、モリブデン系顔料、スメクタイト、酸化マグネシウム顔料、酸化カルシウム顔料、炭酸カルシウム顔料およびムライトが含まれる。二種類以上の無機顔料を併用してもよい。インクジェット記録方法の受像材料は、親水性バインダーを含む親水性層をインク受容層として有することが好ましい。親水性バインダーとしては、高吸水性ポリマーを用いることが好ましい。親水性バインダーの例には、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアルキレンオキサイドおよびポリアルキレンオキサイド誘導体が含まれる。親水性バインダーについては、特開平1-161236号公報の215～222頁に記載がある。

【0100】インクジェット記録方法の受像材料は、マット剤を含むことが好ましい。マット剤については、特開平1-161236号公報の263～264頁に記載がある。インクジェット記録方法の受像材料に設けるインク受容性層は、硬膜剤で硬化させることが好ましい。硬膜剤については、特開平1-161236号公報の222頁に記載がある。インクジェット記録方法の受像材料の構成層には、界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135

826号の各公報に記載がある。

【0101】受像材料の構成層（バック層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。受像材料の構成層に、退色防止剤を添加してもよい。退色防止剤には、酸化防止剤、紫外線吸収剤および金属錯体が含まれる。退色防止剤については、特開平1-161236号公報の225～247頁に記載がある。受像材料には、蛍光増白剤を添加してもよい。蛍光増白剤をインクに添加して、外部から受像材料に供給することもできる。

【0102】受像材料の支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムが特に好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。インクジェット記録方法には、連続方式とオンデマンド方式がある。インクジェットのヘッドの方式には、バブルジェット方式、サーマルジェット方式および超音波を用いた方式がある。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。本発明は、プリント速度が速く、濃度が低いインクを多量に噴射し、写真に近い画像を形成するインクジェット記録方式において、特に効果がある。

【0103】

【実施例】〔実施例1〕

（油性インクの調製）下記の成分からなるインク液Aを調製した。

【0104】

#### インク液A

|                |       |
|----------------|-------|
| アゾ色素(101)      | 6重量部  |
| フタル酸ジエチル       | 30重量部 |
| アジピン酸ジイソプロピル   | 44重量部 |
| N,N-ジエチルデカンアミド | 20重量部 |

【0105】(受像材料の作成) スチレン-アクリル酸エステルコポリマーの中空微粒子(粒子径: 0.3~0.4  $\mu\text{m}$ ) 43部(固形分重量比、以下同様)、気相法で調製した無水シリカ粒子(粒子径: 12 nm) 17部、スチレン-ブタジエンコポリマーラテックス12部、ポリ酢酸ビニルラテックス18部、およびポリメチルメタクリレート微粒子(粒子径: 約8  $\mu\text{m}$ ) 10部を混合して、塗布液を調製した。塗布液を、市販未コート原紙(坪量64 g/m<sup>2</sup>)に、固形分量が10 g/m<sup>3</sup>となるようにワイヤーバーを使用して塗布し、受像材料(インクジェット用記録用紙)を作成した。

【0106】(画像記録および評価) 受像材料に、インクA液を、ノズル孔径50  $\mu\text{m}$ のヘッドを有する静電加速型インクジェット装置を用い、ドット本数8本/mmにて、インクジェット方式による画像の記録を行った。インク液Aの吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。受像材料を水中に10分間浸したところ、画像のしみや流れは認められなかった。

【0107】[実施例2] 下記の組成からなるインク液B~Iを調製した。

【0108】

#### インク液B

|           |       |
|-----------|-------|
| アゾ色素(103) | 6重量部  |
| アジピン酸ジブチル | 70重量部 |
| ベンジルアルコール | 20重量部 |

【0109】

#### インク液C

|            |       |
|------------|-------|
| アゾ色素(108)  | 6重量部  |
| マレイン酸ジブチル  | 67重量部 |
| フタル酸ジエチル   | 22重量部 |
| N-メチルピロリドン | 5重量部  |

【0110】

#### インク液D

|                      |       |
|----------------------|-------|
| アゾ色素(118)            | 6重量部  |
| アジピン酸ジエチル            | 44重量部 |
| フタル酸ジエチル             | 30重量部 |
| ジプロピレングリコールモノメチルエーテル | 20重量部 |

【0111】

#### インク液E

|           |       |
|-----------|-------|
| アゾ色素(121) | 6重量部  |
| マレイン酸ジブチル | 54重量部 |
| フタル酸ジエチル  | 25重量部 |
| ベンジルアルコール | 15重量部 |

【0112】さらに、インク液Eのアゾ色素(121)を、アゾ色素(208)、(209)および(304)に変更した以外は同様にして、インク液F、インク液G

およびインク液Hを調整した。

【0113】

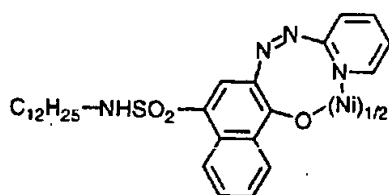
## インク液 I

|              |        |
|--------------|--------|
| 下記の比較用色素 (A) | 6 重量部  |
| マレイン酸ジブチル    | 54 重量部 |
| フタル酸ジエチル     | 25 重量部 |
| ベンジルアルコール    | 15 重量部 |

【0114】

【化63】

## 比較色素 (A)



【0115】インク液B～Iを、実施例1と同じインクジェット装置を用いて、フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード）に画像を記録した。インク液A～Fは、いずれも良好な吐出性を示した。一方、インク液Iは、吐出性が不安定であった。また、インク液A～Hの場合は、鮮明なマゼンタまたはシアン画像を記録することができ

た。これに対して、インク液Iにより得られたマゼンタ画像は、不鮮明であった。画像を記録した受像材料を、室内光に3カ月放置した後、濃度低下率を測定した。インク液Iで記録した画像は、5%以上の低下率であった。これに対して、インク液A～Hで記録した画像は、いずれも低下率が5%以下であった。また、画像を記録した受像材料を、水中に10分間浸した。インク液Iで記録した画像には、画像のしみや流れが若干認められた。これに対して、インク液A～Hで記録した画像には、しみや流れはほとんど認められなかった。

【0116】【実施例3】

（水性インクの調製）下記の成分を30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8μ、直径47mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Jを調製した。。

【0117】

## インク液 J

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| アゾ色素 (152)            | 4 重量部  |
| ジエチレングリコール            | 9 重量部  |
| テトラエチレングリコールモノブチルエーテル | 9 重量部  |
| グリセリン                 | 7 重量部  |
| ジエタノールアミン             | 1 重量部  |
| 水                     | 70 重量部 |

【0118】アゾ色素を、下記第1表に示すように変更した以外は、インク液Jの調製と同様にして、インク液K～Tを作成した。

【0119】（画像記録および評価）インク液J～Tを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）で、フォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード）に画像を記録した。得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相は、A（良好）およびB（不良）の二段階で評価した。光堅牢性は、画像を記録した受像材料に、ウェザーメーター（アトラ

スC、I65）を用いて、キセノン光（8万5千ルクス）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。反射濃度は、1、1.5および2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1または2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとして評価した。以上の結果を下記第1表に示す。

【0120】

【表1】

第1表

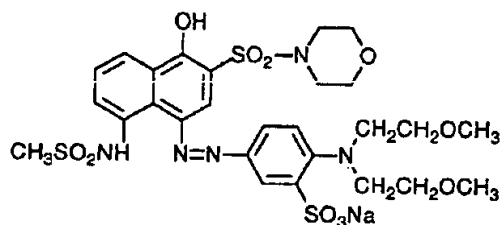
| インク液 | 色素        | 色相（評価）  | 光堅牢性評価 |
|------|-----------|---------|--------|
| J    | アゾ色素（152） | マゼンタ（A） | A      |
| K    | アゾ色素（158） | マゼンタ（A） | A      |

|   |             |         |   |
|---|-------------|---------|---|
| L | アゾ色素(165)   | マゼンタ(A) | A |
| M | アゾ色素(166)   | マゼンタ(A) | A |
| N | アゾ色素(169)   | シアン(A)  | A |
| O | アゾ色素(253)   | シアン(A)  | A |
| P | アゾ色素(254)   | シアン(A)  | A |
| Q | アゾ色素(258)   | シアン(A)  | A |
| R | アゾ色素(355)   | シアン(A)  | A |
| S | 下記の比較用色素(B) | マゼンタ(B) | B |
| T | 下記の比較用色素(C) | マゼンタ(B) | C |

【0121】

【化64】

比較色素(B)

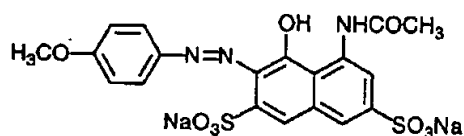


(特開平9-118849号公報記載の色素番号2)

【0122】

【化65】

比較色素(C)



【0123】第1表に示すように、インク液J～Rから得られたマゼンタまたはシアン画像は、インク液SおよびTから得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、インク液J～Rを用いて得られた画像は、光堅牢性

が優れていた。

【0124】さらに、インク液J～Rを用いて、インクジェットプリンター(PM-700C、セイコーエプソン(株)製)により、スーパーファイン専用光沢紙(MJA4S3P、セイコーエプソン(株)製)に画像を記録した。得られた画像の色相と光堅牢性を評価したところ、いずれも第1表と同様の結果が得られた。

【0125】

【発明の効果】本発明に従うインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法によれば、色相、光堅牢性および耐水性が優れた画像を記録することができる。